

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **02265051 A**

(43) Date of publication of application: **29.10.90**

(51) Int. Cl

G11B 11/10

G11B 7/24

(21) Application number: **01087306**

(22) Date of filing: **06.04.89**

(71) Applicant: **MITSUI PETROCHEM IND LTD**

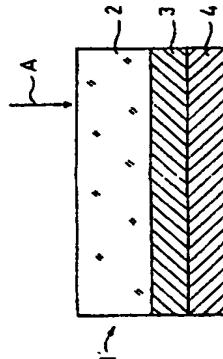
(72) Inventor: **TSUZUKIYAMA KOUJI
HASHIMOTO HIDEHIKO**

(54) OPTICAL RECORDING MEDIUM

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain the medium having excellent corrosion resistance without generating film cracking by incorporating at least Si, Cr and N into a protective film and specifying the content of the Si and Cr, when expressed by $Si_{1-x}Cr_x$, to $0.052x20.4$.

CONSTITUTION: The optical recording medium 1 is formed by laminating the protective layer 3 between a substrate 2 and a recording layer 4, by which the protective layer 3 is acted as an enhancement film to enhance the change in the optical characteristics of light. The protective layer 3 contains at least the Si, Cr and N and the ratio of atomic number of the Si and Cr, when expressed by x in $Si_{1-x}Cr_x$, is preferably $0.052x20.4$. The cracking of the protective film is substantially prevented and the protective property is improved in this way. The adoption of a DC reactive sputtering method which cannot be adopted in the case of forming a silicon nitride film contg. no Cr is possible at the time of forming the film of the protective layer 3. The workability in the film formation is greatly improved in this way.



COPYRIGHT: (C)1990,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報 (A) 平2-265051

⑬ Int. Cl. 5

G 11 B 11/10
7/24

識別記号 庁内整理番号

A 7426-5D
B 8120-5D

⑬ 公開 平成2年(1990)10月29日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全6頁)

④ 発明の名称 光記録媒体

⑪ 特 願 平1-87306

⑫ 出 願 平1(1989)4月6日

⑬ 発明者 続山 浩二 千葉県市原市千種海岸3番地 三井石油化学工業株式会社
内⑬ 発明者 橋本 英彦 千葉県市原市千種海岸3番地 三井石油化学工業株式会社
内⑭ 出願人 三井石油化学工業株式 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号
会社

⑮ 代理人 弁理士 鈴木 俊一郎

明細書

1. 発明の名称

光記録媒体

2. 特許請求の範囲

1) 基板上に記録層を有し、この記録層の光反射側および/または光透過側に保護膜を有する光記録媒体であって、

前記保護膜が、少なくとも Si、Cr および N を含むことを特徴とする光記録媒体。

2) 前記保護膜中に含まれる Si と Cr の原子数比を、次式 $Si_{1-x}Cr_x$ 中の x で表わした場合に、 $0.05 \leq x \leq 0.4$ であることを特徴とする請求項第1項に記載の光記録媒体。

3) 前記記録層が、記録層を構成する膜の膜面に対して垂直な方向に一軸磁気異方性を有する光磁気記録層であることを特徴とする請求項第1項または第2項に記載の光記録媒体。

4) 前記記録層がエネルギー ビームの入射によって、反射率および/または透過率等の光学的特性

が変化する記録材料からなる薄膜であることを特徴とする請求項第1項または第2項に記載の光記録媒体。

3. 発明の詳細な説明

発明の技術分野

本発明は、保護膜を有する光記録媒体に係り、さらに詳しくは、膜割れが発生せず、記録層の保護性能に優れた保護膜を有する光記録媒体に関する。

発明の技術的背景ならびにその問題点

レーザ光等のエネルギー ビームを記録層に照射することにより、記録層に情報を記録したり、記録された情報を再生することができる光記録媒体としては、コンパクトディスク (CD) や CD-ROM などの再生専用型の光記録媒体と、情報の記録は可能であるが消去不可能な追記型 (Write-Once) の光記録媒体と、情報の書き換えが自由にできる書き換え型 (Re-Writable) の光記録媒体とが知られている。書き換え型の光記録媒体は、情報の書き換えが自由にできるという利便性から、

近年特に注目されている。

書換え型の記録媒体として、記録層を構成する膜の裏面に対して垂直な方向に一軸磁気異方性を有する光磁気記録層を持つ光磁気記録媒体と非晶一結晶間の相変化を利用した相変化光記録媒体が開発されている。

光磁気記録媒体では、記録層に情報再生用のレーザ光を照射すると、その部分の磁化状態（大きさ、方向）に対応して透過光もしくは反射光の偏光面が回転するため、その現象（ファラデー効果、カーポロ効果）を利用して情報の再生を可能にしている。情報再生装置のコンパクト化を図るためにには、反射光の偏光面の回転角（カーポロ角）を検出する方が楽なことから、カーポロ効果を利用して情報の再生を行う方式の光磁気記録媒体が現在では主流である。

ところで、カーポロ角が大きい程、情報再生時の読み出しエラーが少なくなることから、カーポロ角を増大させるための種々の試みがなされている。

- 3 -

C等）の屈折率に比較して低く、カーポロ効果のエンハンス効果が低いという問題点を有する。

このような問題点を解決するために、特開昭61-22458号公報に示すように、窒化シリコンSi₃N₄を主成分とし、Ti、Zr、Mo等の元素を第三成分として含む透明誘電体薄膜を保護膜兼カーポロ効果エンハンス膜として用いる技術が開発されている。

しかしながら、Si₃N₄から成る誘電体薄膜に、このように第三成分としての元素を含ませ、これを基板上に積層させ、保護膜兼カーポロ効果エンハンス膜として用いる場合には、保護膜の膜割れが生じやすくなると共に、記録層の保護性能が低下する虞があった。

本発明者等は、光磁気記録媒体および相変化光記録媒体等を含む光記録媒体の保護膜について研究した結果、Si、CrおよびNを少なくとも含む透明誘電体薄膜を、光記録媒体の保護膜として用いた場合に、膜割れが発生せず、耐腐食性に優れ、かつ光学的エンハンス効果に優れた保護

たとえば、特開昭56-158,943号公報では、光磁気記録膜と透明基板との間にカーポロ効果を高めるためのエンハンス膜としての透明誘電体膜から成る保護膜を介在させ、見掛け上のカーポロ角の増大を図っている。カーポロ効果エンハンス膜としての透明誘電体膜から成る保護膜を構成する材質としては、ZrO₂、TiO₂、Bi₂O₃、SiOなどの酸化物、CdS、Si₃N₄、AlN、SiC、ZnSなどの非酸化物を用いることが知られている。非酸化物の透明誘電体膜は、酸化物のものに比べ光磁気記録膜の耐酸化性または耐腐食性を向上させる保護性能に優れていることから、保護膜として好ましく用いられる。その中でも、Si₃N₄は特に記録膜の保護性能に優れていることから、保護膜として用いられることが期待されている。

しかしながら、Si₃N₄から成る透明誘電体膜は、保護膜としての機能はたとえ十分であっても、屈折率が1.8-2.0であり、他の非酸化物系の誘電体膜形成材料（ZnS、CdS、Si

- 4 -

膜が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

発明の目的

本発明は、このような実情に鑑みてなされ、膜割れが発生せず、耐腐食性に優れ、しかも光学的エンハンス効果をも有する保護膜を持つ光記録媒体を提供することを目的とする。

発明の概要

本発明に係る光記録媒体は、基板上に記録層を有し、この記録層の光反射側および/または光透過側に保護膜を有する光記録媒体であって、

前記保護膜が、少なくともSi、CrおよびNを含むことを特徴としている。

保護膜中に含まれるSiとCrとの原子数比は、Si_{1-x}Cr_x中のxで表わした場合に、0.05≤x≤0.4であることが好ましい。

このような本発明に係る光記録媒体によれば、保護膜中に、SiおよびN以外にCrも含有しているので、保護膜の膜割れが発生しにくくなると共に、記録層の保護性能も向上する。

- 5 -

また、このような保護膜を基板もしくは記録層上に成膜するに際しては、Crを含まない窒化シリコン膜を成膜する場合には採用できない直流電源(DC)反応性スパッタリング法を採用することが可能になり、成膜の作業性が大幅に向向上する。

発明の具体的説明

以下、本発明を図面に示す実施例を参照しつつ、具体的に説明する。

第1図は本発明の一実施例に係る光記録媒体の断面図、第2図は本発明の他の実施例に係る光記録媒体の断面図である。

本発明に係る光記録媒体1は、たとえば第1図に示すように、基板2上に保護膜3と記録層4とがこの順で積層された構造を有している。また、本発明では、保護膜3は、基板2と記録層4との間には設けないで、記録層4の表面にのみ積層させるようにして、光記録媒体を構成するようにしても良く、また基板/保護膜/記録層/保護膜の順序で積層されていてもよい。また記録層4の表面には第2図に示すように、反射膜5を積層させ

- 7 -

また本発明では、記録層4の材質も特に限定されないが、記録層4が光磁気記録層である場合には、記録層4は、(i) 3d遷移金属から選ばれる少なくとも1種と、(ii) 希土類から選ばれる少なくとも1種の元素とからなっているか、または(i) 3d遷移金属から選ばれる少なくとも1種と、(ii) 耐腐食性金属と、(iii) 希土類から選ばれる少なくとも1種の元素とからなっていることが好ましい。

(i) 3d遷移金属としては、Fe、Co、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Cu、Znなどが用いられるが、このうちFeまたはCoあるいはこの両者であることが好ましい。

(ii) 耐腐食性金属は、記録層4に含ませることによって、この光磁気記録層の耐酸化性を高めることができる。このような耐腐食性金属としては、Pt、Pd、Ti、Zr、Ta、Mo、Nbなどが用いられるが、このうちPt、Pd、Tiが好ましくとくにPtまたはPdあるいはこの両者であることが好ましい。

- 9 -

るようにもしても良く、記録層の上に積層した保護膜上にさらに反射膜を積層してもよい。

第1、2図に示す実施例は、基板2側からレーザ光等のエネルギーbeamが矢印A方向から入射し、逆方向に反射する光の光学特性変化を検出するタイプの光記録媒体を示す。この実施例では、基板2と記録層4との間に保護膜3が積層されていることから、この保護膜3は光の光学特性変化をエンハンスするエンハンス膜としても機能する。

本発明では、上記のような基板2の材質は特に限定されないが、透明基板であることが好ましく、具体的には、ガラスやアルミニウム等の無機材料の他に、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、ポリカーボネートとポリスチレンのポリマー、アロイ、米国特許第4614778号明細書に示されるような非晶質ポリオレフィン、ポリ4-メチル-1-ベンテン、エポキシ樹脂、ポリエーテルサルファン、ポリサルファン、ポリエーテルイミド、エチレン・テトラシクロドデセン共重合体等の有機材料等を使用できる。

- 8 -

(iii) 希土類元素としては、たとえばGd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Euなどが挙げられるが、このうちGd、Tb、Dy、Ho、Nd、Sm、Prが好ましく用いられる。

記録層4が光磁気記録層以外の、たとえば相変化型記録層である場合には、記録層4は、たとえば、Teを主成分とした合金薄膜、Te-Ge-Sb合金薄膜、In-Sb-Te合金薄膜、Seを主成分とした合金薄膜等で構成される。

また本発明では、第2図に示すような反射膜5の材質も特に限定されないが、たとえば、熱伝導率が2J/cm·sec·K以下好ましくは1J/cm·sec·K以下であるような金属または合金から構成されていることが望ましい。

さらに好ましくは、反射膜5は、反射率が50%以上好ましくは70%以上であり、かつ熱伝導率が2J/cm·sec·K以下好ましくは1J/cm·sec·K以下であるような金属性または合金から構成されている。

- 10 -

具体的には、反射膜 5 は、熱伝導率が $2 \text{ J/cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{K}$ 以下のニッケル系合金、熱伝導率が $0.71 \text{ J/cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{K}$ である Pt、熱伝導率が $0.76 \text{ J/cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{K}$ である Pd、熱伝導率が $0.22 \text{ J/cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{K}$ である Ti、または熱伝導率が $0.99 \text{ J/cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{K}$ である Co、熱伝導率が $0.23 \text{ J/cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{K}$ である Zr あるいはこれらの合金が例示できる。

本発明では、このような光記録媒体 1 における保護膜 3 を、少なくとも Si、Cr および N を含む薄膜で構成している。保護膜 3 中の Si、Cr および N の含有原子数比は、式 $(\text{Si}_{1-x}\text{Cr}_x)_{1-y}\text{N}_y$ 中の x、y で表わした場合に、 $0.05 \leq x \leq 0.4$ 、好ましくは $0.1 \leq x \leq 0.3$ 、 $0 \leq y \leq 0.9$ 、好ましくは $0.2 \leq y \leq 4/7$ である。

このような範囲で Si、Cr および N を含めることによって、膜割れが発生せず、さらに記録層の保護性能に優れた保護膜が得られると共に、Cr を含まない場合に比べて光学的エンハンス効

- 11 -

いる。希ガスとしては、He、Ne、Ar、Kr 等が例示されるが、好ましくは Ar を用いる。

本発明では、Si-Cr 合金ターゲットを用いることによって、この DC 反応性スパッタリングが可能になった。これはターゲット中に Cr を含めさせることにより、スパッタリング時のグロー放電が安定化するためと考えられる。

保護膜を成膜するための反応性スパッタリングにおける希ガスと N₂ の流量比は、9:1~0:10、好ましくは 7:3~2:8 である。

発明の効果

このような本発明に係る光記録媒体によれば、エンハンス膜中に、Si および N 以外に Cr も含有しているので、保護膜の膜割れが発生しにくくなると共に、記録層の保護性能も向上する。

また、このような保護膜を基板もしくは記録層上に成膜するに際しては、Cr を含まない窒化シリコン膜を成膜する場合には採用できない DC 反応性スパッタリング法を採用することが可能になり、成膜の作業性が大幅に向上する。

- 13 -

果を大きくすることができる。また、上記したような範囲で Cr を含ませることにより、Cr を含まない Si-N 薄膜を成膜する際には、採用することができなかつた直流電源による反応性スパッタリングによる保護膜の成膜が可能になり、成膜作業性が大幅に向上する。

本発明では、記録層 4 の膜厚は、好ましくは $50 \sim 5000 \text{ \AA}$ 、特に好ましくは $100 \sim 2000 \text{ \AA}$ であり、保護膜 3 の膜厚は、 $50 \sim 5000 \text{ \AA}$ 、特に好ましくは $100 \sim 3000 \text{ \AA}$ である。

このような保護膜 3 を基板 2 上または記録層 3 上に成膜するには、Si ターゲット上に Cr チップを並べた複合ターゲットまたは Si-Cr 合金ターゲットを用い、希ガスと N₂ の混合ガス雰囲気中で反応性スパッタリングを行う。特に陰極カソードとして、Si-Cr 合金ターゲットを用いる場合は、DC 反応性スパッタリングで行なうことが好ましい。DC 反応性スパッタリングは、RF に比べて、成膜速度が速く、成膜作業性に優れて

- 12 -

【実施例】

以下、本発明をさらに具体的な実施例により説明するが、本発明はこれら実施例に限定されない。

実施例 1

Si ターゲット上に Cr チップを並べた複合ターゲットをカソードとして用い、Ar 20 SCCM、N₂ 20 SCCM の混合ガス雰囲気中（約 1.5 mTorr）で、RF 500 W のパワーで反応性スパッタリングを行い、非晶質ポリオレフィンから成る基板上に、Si、Cr および N を含む約 1000 \AA の保護膜を得た。保護膜中の Si と Cr の原子数比は、67:33 であった。

次に Tb-Fe-Co 合金ターゲットを用い、DC マグネットロンスパッタ法により 20~50°C で Ar 雰囲気下、真空到達度 $1.0 \times 10^{-7} \text{ Torr}$ 以下の条件で約 1000 \AA の Tb-Fe-Co からなる記録層を前記保護膜上に設け、さらに前記と同じ方法で、この記録層上に約 1000 \AA の Si-Cr-N からなる保護膜と成膜して光記録媒体を得た。この光記録媒体を 85°C、相対湿度 85 RH

- 14 -

で1000時間放置した後のライフケストを行なった。この時、記録層の保磁力(Hc)に変化はなかった。

また、保護膜の光学定数、膜割れ試験の結果を表1に示す。保護膜の光学定数は、エリプソメータ(波長839nm)にて測定した。なお膜割れ試験は記録層と記録層を設ける前の基板/保護膜について行なった。

実施例2

SiとCrの焼結体合金ターゲット(Cr20原子%)をカソードとして用いた以外は、実施例1と同様にして基板上および記録層上にSi、CrおよびNを含む保護膜を積層させて光記録媒体を得た。保護膜中のSiとCrの原子数比は80:20であった。実施例1と同様にライフケストを行なった結果、Hcに変化がなかった。また、実施例1と同様にして保護膜の光学定数および膜割れ試験を行ない、その結果を表1に示す。

実施例3

印加電圧をDC 300WとしてDC反応性ス

- 15 -

試験結果を表1に示す。

比較例3

Siターゲット上に並べたチップをNdとした以外は、実施例1と同様にして基板上および記録層上に保護膜を積層させて光記録媒体を得た。

試験結果を表1に示す。

比較例4

Siターゲット上に並べたチップをTbとした以外は、実施例1と同様にして基板上および記録層上に保護膜を積層させて光記録媒体を得た。

試験結果を表1に示す。

比較例5

Siターゲット上に並べたチップをGdとした以外は、実施例1と同様にして基板上および記録層上に保護膜を積層させて光記録媒体を得た。

試験結果を表1に示す。

比較例6

Siターゲット上に並べたチップをCoとした以外は、実施例1と同様にして基板上および記録層上に保護膜を積層させて光記録媒体を得た。

- 17 -

バッタリングを行った以外は、実施例2と同様にして基板上および記録層上にSi、CrおよびNを含む保護膜を積層させて光記録媒体を得た。保護膜中のSiとCrの原子数比は80:20であった。保護膜形成時には、グロー放電が安定であることが確認された。また実施例1と同様にしてライフケストを行なった結果、Hcに変化がなかった。

このエンハンス膜の光学定数と膜割れについての試験を実施例1と同様に行ない結果を表1に示す。

比較例1

Siターゲットを単独でカソードとして用いた以外は、実施例3と同様にして成膜を試みた。しかし、放電が安定せず、保護膜を作製することができなかった。

比較例2

Siターゲット上に並べたチップをMoとした以外は、実施例1と同様にして基板上および記録層上に保護膜を積層させて光記録媒体を得た。

- 16 -

試験結果を表1に示す。

比較例7

Siターゲット上に並べたチップをTiとした以外は、実施例1と同様にして基板上および記録層上に保護膜を積層させて光記録媒体を得た。保護膜中のSiとTiの原子数比は、69:31であった。

試験結果を表1に示す。

比較例8

Siターゲット上に並べたチップをZrとした以外は、実施例1と同様にして基板上および記録層上に保護膜を積層させて光記録媒体を得た。保護膜中のSiとZrの原子数比は、92:8であった。

試験結果を表1に示す。

[考 察]

実施例では、比較例に比べて膜割れがなく、しかも屈折率が高く、保護膜もしくは光学的エンハンス膜としても十分使えることが確認された。

- 18 -

表 1

	屈折率 n	膜割れ
実施例 1	2.2	○
実施例 2	2.2	○
実施例 3	2.2	○
比較例 2	2.2	×
比較例 3	2.2	×
比較例 4	2.0	×
比較例 5	2.1	×
比較例 6	1.9	×
比較例 7	2.2	×
比較例 8	2.2	×

注) 「膜割れ」の欄で○は、これらが観察されなかったことを示し、×は観察されたことを示す。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の一実施例に係る光記録媒体の断面図、第2図は本発明の他の実施例に係る光記録媒体の断面図である。

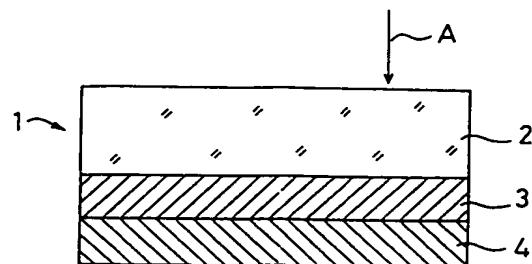
1 … 光記録媒体 2 … 基板
3 … 保護膜 4 … 記録層

代理人 弁理士 鈴木 俊一郎

- 19 -

- 20 -

第 1 図



第 2 図

